



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 36 803 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 09 J 153/00
C 09 J 7/02
C 08 J 3/28

②1 Aktenzeichen: 100 36 803.4
②2 Anmeldetag: 28. 7. 2000
④3 Offenlegungstag: 7. 2. 2002

DE 100 36 803 A 1

⑦1 Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

⑦2 Erfinder:
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 196 36 996 A1
DE 196 31 422 A1
DE 40 32 238 A1
EP 09 21 170 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Haftklebmassen auf Basis von Blockcopolymeren der Struktur P(A/C)-P(B)-P(A/C)

⑤7 Haftklebmasse auf Basis von Blockcopolymeren des
allgemeinen Typs P(A/C)-P(B)-P(A/C), wobei jedes Block-
copolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(B)
und zwei Endpolymerblöcken P(A/C) besteht, dadurch ge-
kennzeichnet, daß

- P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert,
welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C bis
-80°C besitzt, wobei die Komponente B ein oder mehrere
Monomere umfassen kann, und wobei die Glasüber-
gangstemperatur des Blocks P(B) unterhalb 0°C liegt.

- P(A/C) ein Polymer aus zumindest zwei Monomeren A
und C repräsentiert, wobei der Block P(A/C) eine Glas-
übergangstemperatur von 20°C bis 175°C besitzt, und
wobei die Komponente C zumindest eine zur Vernetzung
befähigte funktionelle Gruppe enthält,

- der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C)
unlöslich ist, die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar
sind.

DE 100 36 803 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Haftklebmassen auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A/C)-P(B)-P(A/C).

5 [0002] Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen. Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebebänder eliminiert werden. Durch die damit verbundene Ein-
10 führung der Hotmelt-Technologie werden immer höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, höher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Diese sehr scherfesten und polaren Haftklebmassen besitzen aber den Nachteil, daß sie für den Hotmelt-Extrusionsprozeß nicht gut geeignet sind, da hohe Anwendungstemperaturen erforderlich sind und da außerdem durch Scherung im Extruder das Molekulargewicht des Polymers abgebaut wird. Durch diese Schädigung wird das klebtechnische Niveau deutlich herabgesetzt. Die Klebkraft und die Anfaßklebrigkeit (Tack) sind in der Regel gering, da die Glasübergangstemperatur durch die polaren Anteile in den Klebmassen relativ hoch liegt. Besonders die Scherfestigkeiten der Hotmelt-beschichteten Acrylathaftklebmassen fallen – im Vergleich zur ursprünglichen mit Lösungsmittel beschichteten Haftklebmasse – deutlich ab. Daher werden zur Zeit unterschiedliche Konzepte zur Verringerung der Fließviskosität und damit der leichteren Extrusionsbeschichtung dieser Haftklebmassen untersucht.

[0003] In der Technik werden verschiedene Konzepte verfolgt, um dieses Ziel zu erreichen. Eine Möglichkeit dazu ist die sehr effiziente Vernetzung einer niedrigviskosen und unpolaren Acrylatklebmasse erst auf dem Träger. Acrylate mit elektronendrückenden Gruppen werden copolymerisiert und stabilisieren während der UV- oder ESH-Vernetzung (ESH: Elektronenstrahlhärtung) entstehende Radikale. Beispiele hierfür sind tertiäre Amine enthaltende Monomere [WO 96/35725], tertiäres Butylacrylamid als Monomer [US 5,194,455] und Tetrahydrofurylacrylate [EP 0 343 467 B1]. Ein weiteres Konzept der effizienten Vernetzung ist die Copolymerisation von UV-Photoinitiatoren in die Polyacrylatkette. So wurde z. B. Benzoinacrylat als Comonomer eingesetzt und die Vernetzung auf dem Träger mit UV-Licht durchgeführt [DE 27 43 979 A1]. In der US 5,073,611 wurden dagegen Benzophenon und Acetophenon als copolymerisierbare Monomere verwendet.

[0004] Eine sehr effiziente Vernetzung findet strahlenchemisch bei Doppelbindungen enthaltenden Polyacrylaten statt [US 5,741,543].

[0005] Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren (SIS) sind dagegen weit verbreitete Elastomere für Hotmelt-verarbeitbare Haftklebmassen [Herstellverfahren: US 3,468,972; US 3,595,941; Anwendung in Haftklebmassen: US 3,239,478; US 3,935,338]. Die gute Verarbeitbarkeit wird durch ein geringeres Molekulargewicht und durch eine spezielle Morphologie erreicht [EP 0 451 920 B1]. Diese Haftklebmassen sind sehr gut mit UV-Licht unter Anwesenheit von Photoinitiatoren oder mit Elektronenstrahlung vernetzbar, da die Mittelblöcke eine Vielzahl von Doppelbindungen enthalten.

40 [0006] Dennoch besitzen diese Elastomere Nachteile, wie beispielsweise die starke Alterung unter UV-Licht (also auch im Tageslicht) und in einer Sauerstoff/Ozon-haltigen Atmosphäre. Eine weitere für die Anwendung sehr ungünstige Eigenschaft ist die relativ geringe Wärmescherfestigkeit. Diese Haftklebmassen sind daher für längerfristige Außenverklebungen und für Anwendungen in höheren Temperaturbereichen nicht geeignet. Dasselbe gilt auch für andere Blockcopolymeren, die einen zumindest eine Doppelbindung enthaltenden Mittelblock besitzen [US 5,851,664].

45 [0007] Eine Lösung der Alterungsproblematik, der Hotmeltverarbeitbarkeit, der hohen Kohäsion und der effizienten strahlenchemischen Vernetzung liefert die Kombination aus SIS-Polymeren und Polyacrylaten. So wurden in der US H1,251 Acrylat-enthaltende Dien-Copolymeren für Hotmelt-Anwendungen beschrieben, die jedoch ebenfalls – bedingt durch die hohe Anzahl der verbleibenden Doppelbindungen – der Alterung unterliegen.

[0008] In der US 5,314,962 werden A-B-A-Blockcopolymeren als Elastomere für Klebmassen beschrieben, die aber als kohäsionsbildendes Kriterium nur die A-Domänenbildung besitzen und somit – insbesondere bei hohen Temperaturen – nicht sehr scherfest sind.

[0009] In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymeren beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Hier wurde nicht vernetzt, so daß auch in diesem Fall die Scherfestigkeit der beschriebenen Haftklebmassen nur sehr gering ist.

55 [0010] Aufgabe der Erfindung ist es daher, verbesserte Haftklebmassen auf Polyacrylatbasis zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen, die also auch im vernetzten Zustand eine geringe Alterung zeigen, und die insbesondere für die Verarbeitung im Heißschmelzverfahren und für die Verwendung als Heißschmelzkleber geeignet sind, ohne daß dabei die für die Verwendung als Haftklebmasse günstigen Eigenschaften verloren gehen.

60 [0011] Gelöst wird die Aufgabe durch die erfindungsgemäßen Haftklebmassen, wie sie im Hauptanspruch dargestellt sind. Die Unteransprüche betreffen verbesserte Ausführungsformen dieser Haftklebmassen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

[0012] Dementsprechend betrifft der Hauptanspruch eine Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A/C)-P(B)-P(A/C), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(B) und zwei Endpolymerblöcken P(A/C) besteht, und wobei

– P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C bis –80°C besitzt, wobei die Komponente B ein oder mehrere Monomere umfassen kann, und wobei die Glasübergangstem-

peratur des Blocks P(B) unterhalb 0°C liegt,

- P(A/C) ein Polymer aus zumindest zwei Monomeren A und C repräsentiert, wobei der Block P(A/C) eine Glasübergangstemperatur von 20°C bis 175°C besitzt, und wobei die Komponente C zumindest eine zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe enthält,
- der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist, die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

[0013] In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform dieser Erfindung ist die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine ungesättigte Gruppe, welche zur strahlenchemischen Vernetzung befähigt ist, insbesondere zu einer Vernetzung, welche durch UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen wird. Dies kann in besonders günstiger Weise ein ungesättigter Alkylrest sein, der mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

[0014] Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft im erfinderischen Sinne acrylierte Zimtsäureester.

[0015] Eine weitere sehr günstige Ausführungsform der erfinderischen Haftklebmasse besitzt solche zur Vernetzung befähigten funktionellen Gruppen der Komponente C, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt sind.

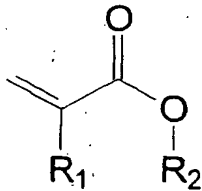
[0016] Sehr bevorzugt für die erfinderische Haftklebmasse sind die zur thermischen Vernetzung befähigten funktionellen Gruppen Hydroxy-, Carboxy-, Epoxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

[0017] Als Monomer C werden in bevorzugter Weise Acrylmonomere oder Vinylmonomere eingesetzt, die die Glasübergangstemperatur des Copolymerblocks P(A/C) – auch in Kombination mit Monomer A – auf oberhalb 20°C heraufsetzen.

[0018] Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente C sind acrylierte Photoinitiatoren, wie z. B. Benzoinacrylat oder acryliertes Benzophenon, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid und Glycidylmethacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0019] Als Monomer B werden vorteilhaft Acrylmonomere oder Vinylmonomere auch in Kombination miteinander eingesetzt, wobei die Glasübergangstemperatur des Mittelblockes unterhalb 0°C liegt.

[0020] In einer sehr vorteilhaften Ausführungsform der erfindungsgemäßen Haftklebmasse werden als Komponente B eine oder mehrere Verbindungen, welche sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben lassen, eingesetzt.



[0021] Dabei ist $R_1 = H$ oder CH_3 , der Rest R_2 wird gewählt aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen.

[0022] Acrylmonomere, die bevorzugt für die erfinderische Haftklebmasse als Komponente B eingesetzt werden, umfassen Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat.

[0023] Weiterhin werden optional als Monomer B Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen eingesetzt: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung.

[0024] Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril.

[0025] Als Komponente A werden bevorzugt Monomere gewählt, die in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymer Blöcken P(B) auszubilden. Im Extremfall ist A und C identisch. Grundvoraussetzung hierfür ist die Nichtmischbarkeit der Blöcke P(B) mit den Blöcken P(A/C). In der 2-Phasen-Domänenstruktur bilden sich Bereiche aus, in denen sich die P(A/C)-Blöcke unterschiedlicher (und gegebenenfalls auch gleicher) Ketten miteinander mischen. Diese sogenannten Domänen sind eingebettet in einer P(B)-Matrix. Als Charakteristikum besitzt eine solche 2-Phasen-Domänenstruktur zwei Glasübergangstemperaturen.

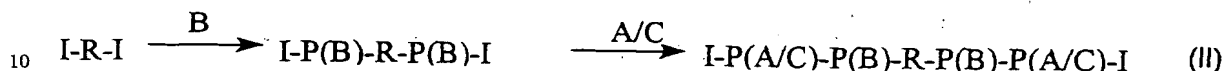
[0026] Mit der Ausbildung zweier Phasen unterschiedlicher Eigenschaften erhält man harte Blöcke P(A/C) neben weichen Blöcken P(B).

[0027] Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Komponente A eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate oder Acrylsäure. Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente A sind Methylmethacrylat und Styrol.

[0028] Ein weiteres bevorzugtes Charakteristikum dieser Blockcopolymeren P(A/C)-P(B)-P(A/C) ist, daß das Molekulargewicht zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 10.000 und 300.000 g/mol liegt. Der Anteil der Polymerblöcke P(A/C) liegt vorteilhaft zwischen 10 und 60 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymeren, mehr bevorzugt zwischen 15 und 40 Gewichtsprozent. Der Gewichtsanteil der Komponente C liegt im Verhältnis zur Komponente A in sehr vorteilhafter Weise zwischen 0,1 und 20, mehr bevorzugt zwischen 0,5 und 5.

[0029] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymeren können alle kontrolliert radikalisch verlaufenden

Polymerisationen eingesetzt werden, wie z. B. die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), die durch Nitroxid oder TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy) bzw. dessen Derivate kontrollierte Polymerisation oder die Polymerisation über den RAFT-Prozess (Rapid Addition-Fragmentation Chain Transfer). Zur Herstellung kann z. B. ein difunktioneller Initiator verwendet werden, der in einem Schritt die Polymerisation der Monomeren B initiiert und dann in einem zweiten Schritt die Komponente A/C zur Einführung der Endblöcke einpolymerisiert (II), wobei die Zwischenstufe optional isoliert werden kann. I-R-I stellt in der folgenden Reaktionsgleichung den difunktionellen Initiator mit den funktionellen Gruppen I dar.

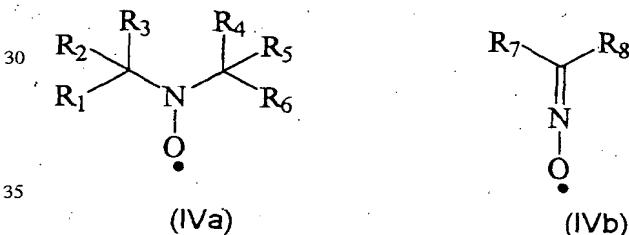


[0030] Weiterhin kann das Dreiblockcopolymer durch Radikalrekombination der Makromonomere P(A/C)-P(B)* hergestellt werden (III).



[0031] Bevorzugt können zur Polymerisation der Blockcopolymere Nitroxid-Regler zur Radikalkontrolle eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel und/oder in Gegenwart von Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

[0032] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methyläthylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wässrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wässrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische eignen sich hervorragend. Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- 40 i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod,
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können,
- iii) Ester -COOR₉, Alkoxide -OR₁₀ und/oder Phosphonate -PO(OR₁₁)₂,

45 wobei R₉, R₁₀ oder R₁₁ für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0033] Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden. Derartige Makromoleküle können beispielsweise während des Polymerisationsprozesses entstehen.

[0034] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation Verbindungen des Typs:

- 50 – 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO,
- 55 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- 60 – N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- T-Butyl-t-amyl Nitroxid.

65 [0035] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization ATRP eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe

[EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den US 5,945,491, US 5,854,364 und US 5,789,487 beschrieben.

[0036] Als bevorzugte Variante wird der RAFT-Prozeß (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in den WO 98/01478 und WO 99/31144 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate [Macromolecules 2000, 33, 243-245], die in einem ersten Schritt Monomere des Typs A und C statistisch copolymerisieren und daraufhin isoliert werden können oder direkt zur anschließenden Polymerisation von Monomer B genutzt werden.

[0037] Zur Herstellung einer Haftklebmasse werden die bisher beschriebenen Blockcopolymere in Lösung oder aus der Schmelze weiterverarbeitet. Als Lösungsmittel eignen sich ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Zur Herstellung eines Haftklebebandes muss das Blockcopolymer mit Harzen modifiziert werden. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C₅- und C₉-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat P(B) löslichen Harze verwenden; insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

[0038] Der Gewichtsanteil der Harze am Blockcopolymer beträgt bevorzugt zwischen 0 und 50%, mehr bevorzugt zwischen 20 und 40%.

[0039] Weiterhin werden im Laufe des Herstellungs- und/oder Verarbeitungsprozesses optional Additive wie Alterungsschutzmittel, Compoundierungsmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner) zugesetzt.

[0040] In einer vorteilhaften Weiterentwicklung werden in P(A/C) lösliche bzw. mit P(A/C) verträgliche Vernetzersubstanzen hinzugegeben. Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunktionelle Acrylate lassen sich vorteilhaft als Vernetzer zusetzen.

[0041] In einer vorteilhaften Weiterentwicklung für die Vernetzung mit UV-Licht werden den Blockcopolymeren UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche im erfindungsmäßigen Sinne sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxy propiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(o-ethoxycarbonyl)oxim.

[0042] Eine Weiterentwicklung, die das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebandern macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

[0043] Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebander, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzählung ist nicht abschließend.

[0044] Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Schmelzhaftklebmassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200-400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z. B. 80 bis 200 W/cm oder durch thermische Vernetzung in einem Temperaturbereich zwischen 70-140°C oder durch ionisierende Strahlung, wie z. B. die Elektronenstrahlhärtung. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

[0045] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der so erhaltenen Haftklebmasse für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

[0046] Die erfindungsgemäßen Haftklebmassen zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität mit guten Eigenschaften bezüglich ihrer Wärmescherfestigkeit aus.

[0047] Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

[0048] In Abhängigkeit von den gewünschten klebtechnischen Eigenschaften der Acrylathotmelts wird eine Auswahl an Acryl- und Vinylmonomeren getroffen. Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind auf die Gesamtmenge der Monomeren bezogen.

Beispiele

Testmethoden

[0049] Die folgenden Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebmassen zu evaluieren. Für die Prüfung werden Folien aus Polyethylenglycolterephthalat (Beispiele 1 bis 6) bzw. silikonisierte Trennpapiere (Beispiele 7 bis 12) mit einem Masseauftrag von 50 g/m² beschichtet.

Scherfestigkeit (Test A1, A2)

[0050] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 2 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A2: Bei 70°C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes ge-

messen.

[0051] Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

5

180° Klebkrafttest (Test B)

[0052] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylhaftklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

15

Herstellung der Proben

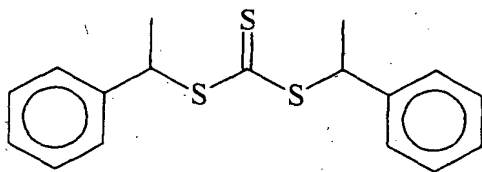
[0053] Die verwendeten Acrylate, Methacrylate und Styrol sind kommerziell erhältlich. Benzoinacrylat wurde gemäß DE 27 43 979 A1 hergestellt. Die Monomere wurden vor dem Einsatz destillativ gereinigt.

20

Herstellung des Trithiocarbonats

[0054] Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (V) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243–245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531–1536 hergestellt.

25



30

(V)

35

Durchführung der Polymerisationen

Beispiel 1

[0055] In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 400 ml Acrylsäure, 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) Butylacrylat und 0,06 g Azoisobutyronitril (AIBN) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 65°C hochgeheizt und unter Rühren 24 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und dann via GPC analysiert. ($M_n = 40200$, $M_{w/n} = 1,24$).

[0056] Anschließend wurde ein konventioneller Polymerisationsreaktor mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisierter Polyacrylsäure, 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 65°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

[0057] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und via GPC analysiert. ($M_n = 201000$, $M_{w/n} = 1,43$).

[0058] Das Blockcopolymer wurde mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

50

Vergleichsbeispiel 2

[0059] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 40 g Acrylsäure, 360 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (90 : 10) befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 2 h erfolgte die nächste Zugabe von 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)]. Nach 4 und 8 h wurde mit jeweils 200 g Aceton/Isopropanol-Gemisch (90 : 10) verdünnt. Nach 36 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Blockcopolymer wurde mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

65

Beispiel 3

[0060] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Das Polymer wurde in Toluol mit 0,6 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat abgemischt und mit 50 g/m² Masseauftrag auf einen mit Saran geprimerten 23 µm dicken PET-Träger aufgetragen und 15 Minuten bei 120°C getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden

A und B durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 4

[0061] Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen. Das Polymer wurde in Toluol mit 0,6 Gew.-% Aluminium-(III)-acetylacetonat abgemischt und mit 50 g/m² Masseauftrag auf einen mit Saran geprägten 23 µm dicken PET-Träger aufgetragen, und 15 Minuten bei 120°C getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 5

[0062] In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 396 g Styrol und 4 g Benzoinacrylat und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 110°C hochgeheizt und unter Rühren 30 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 33200$, $M_{w/n} = 1,43$).

[0063] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g des zuvor hergestellten Polymers, 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN)-befüllt.

[0064] Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

[0065] Zur Isolierung wurde das Blockcopolymer auf RT abgekühlt und via GPC analysiert ($M_n = 188000$, $M_{w/n} = 1,56$).

[0066] Das Blockcopolymer wurde mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet und anschließend mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (200 W/cm) mit 2 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 6

[0067] In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 396 g Styrol und 4 g acyliertes Benzophenon (Ebecryl 36TM, Fa. UCB) und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 110°C hochgeheizt und unter Rühren 30 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 32700$, $M_{w/n} = 1,46$).

[0068] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g des zuvor hergestellten Polymers, 450 g 2-Ethylhexylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

[0069] Zur Isolierung wurde das Blockcopolymer auf RT abgekühlt und via GPC analysiert ($M_n = 180000$, $M_{w/n} = 1,59$).

[0070] Das Blockcopolymer wurde mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet und anschließend mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (200 W/cm) mit 2 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 7

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A)

[0071] In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 400 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 110°C hochgeheizt und unter Rühren 30 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 34200$, $M_{w/n} = 1,17$).

[0072] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

[0073] Zur Isolierung wurde das Blockcopolymer PS-PBuA-PS auf RT abgekühlt und via GPC analysiert ($M_n = 181000$, $M_{w/n} = 1,39$).

[0074] Das Blockcopolymer wurde mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

[0075] In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Massen aufgelistet.

Tabelle 1

Beispiel	SSZ RT /A1	SSZ 70 °C /A2	KK-Stahl [N/cm] /B
1	1823	597	5,0
2	2	8	5,8
3	+10000	+10000	3,6
4	+5436	4884	3,8

Masseauftrag: 50g/m²

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

[0076] Die Beispiele in Tabelle 1 belegen, daß durch die Blockstruktur die Kohäsion der Klebmassen auch ohne zusätzliche physikalische Vernetzung ansteigt. Beispiel 1 und Beispiel 2 belegen dies. Die Referenz Beispiel 2 wurde konventionell über eine statistische Copolymerisation von Butylacrylat und Acrylsäure hergestellt. Durch den hohen Anteil Isopropanol im Lösemittel wurde das Molekulargewicht abgesenkt, so daß die Gewichtsmittel von Beispiel 1 und 2 etwa miteinander vergleichbar sind. Durch die Domänenbildung der Polyacrylsäure in Beispiel 1 steigt die Kohäsion der Haftklebmasse schon deutlich an. Durch die fehlende Vernetzung besitzt Beispiel 2 nahezu keine Kohäsion. In den Beispielen 3 und 4 wurden die Beispiele 1 und 2 thermisch mit einem Aluminiumchelate vernetzt, wobei die Vernetzerkonzentration konstant gehalten wurde. Durch die weitere Vernetzung der Hartdomänen durch chemische Bindungen steigt insbesondere die Wärmescherfestigkeit der Haftklebmasse (s. Beispiel 3). Durch die zusätzliche Vernetzung mit Aluminiumchelate steigt auch die Kohäsion von Beispiel 2, wenn auch nicht das Scherfestigkeitsniveau des Blockcopolymers erreicht wird. Die Klebkraft auf Stahl korrelieren jeweils mit der Härte der einzelnen Haftklebmassen.

[0077] In der folgenden Tabelle 2 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Beispiele aufgelistet.

Tabelle 2

Beispiel	SSZ RT /A1	SSZ 70 °C /A2	KK-Stahl [N/cm] /B
5	+10000	+10000	2,7
6	+10000	+10000	2,8
7	807	164	2,6

Masseauftrag: 50g/m²

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

[0078] Die Beispiele 5–7 demonstrieren, daß auch mit UV-Photoinitiatoren die harten Endblöcke nochmals stabilisiert werden können. Dies gilt wiederum für die Wärmescherfestigkeit der Haftklebmassen. Die Referenz Beispiel 7 besitzt bei 70°C eine nur sehr geringe Kohäsion. Implementiert man dagegen UV-Photoinitiatoren in die harten Endblöcke und vernetzt diese mit UV-Licht, so steigt die innere Festigkeit dieser harten Domänen deutlich an und erhöht somit die Scherfestigkeit – insbesondere die Wärmescherfestigkeit – der Haftklebmassen, wie aus den Beispielen 5 und 6 zu entnehmen ist.

Patentansprüche

1. Haftklebmasse auf Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(A/C)-P(B)-P(A/C), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(B) und zwei Endpolymerblöcken P(A/C) besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C bis -80°C besitzt, wobei die Komponente B ein oder mehrere Monomere umfassen kann, und wobei die Glasübergangstemperatur des Blocks P(B) unterhalb 0°C liegt,

P(A/C) ein Polymer aus zumindest zwei Monomeren A und C repräsentiert, wobei der Block P(A/C) eine Glasübergangstemperatur von 20°C bis 175°C besitzt, und wobei die Komponente C zumindest eine zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe enthält,

der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist, die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine ungesättigte Gruppe ist, welche zur strahlenchemischen Vernetzung befähigt ist, insbesondere zu einer Vernetzung, welche durch UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen wird.

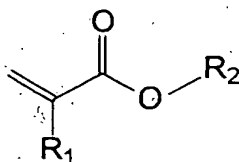
3. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C ein ungesättigter Alkylrest ist, welcher mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

4. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine solche Gruppe ist, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt ist.

5. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe ist.

6. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C zumindest eine Verbindung eingesetzt wird, welche die Glasübergangstemperatur des Copolymer-Blocks P(A/C) auf $T_G > 20^\circ\text{C}$ heraufsetzt.

7. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



eingesetzt wird, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4–14 Kohlenstoffatomen.

8. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponenten A/C bevorzugt Monomere gewählt, die in der Lage sind, eine 2-Phasen Domänenstruktur mit den Copolymer-Block P(B) auszubilden, wobei im Extremfall A und C sind.

9. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse ein mittleres Molekulargewicht zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 10.000 und 300.000 g/mol besitzt.

10. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Polymerblöcke P(A/C) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers liegt.

11. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komponente C im Verhältnis zur Komponente A zwischen 0,1 und 20, insbesondere zwischen 0,5 und 5 liegt.

12. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeremere mit 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere mit 20 bis 40 Gew.-% eines Harzes gemischt werden.

13. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebmasse im Laufe des Herstellungs- und/oder Verarbeitungsprozesses Additive, wie Vernetzer, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel zugesetzt werden.

14. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

15. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse mit UV- oder ionisierender Strahlung vernetzt wird.

16. Verwendung der Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche für Klebeband, wobei die Acrylat-haftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

- Leerseite -

U.S. APPLICATION SERIAL NO. 10/343,185

(Corresponds to DE 100 36 803)

Description

Adhesive material based on block copolymers having a P(A/C)-P(B)-P(A/C) structure

5

The invention relates to pressure sensitive adhesives based on block copolymers of the general type P(A/C)-P(B)-P(A/C).

10 In the field of pressure sensitive adhesives (PSAs) continuing technological developments in the coating technique mean that there is an ongoing need for new developments. Within the industry, hotmelt processes with solventless coating technology are of increasing
15 importance in the preparation of PSAs, since the environmental regulations are becoming ever more stringent and the prices of solvents continue to rise. Consequently, solvents are to be eliminated as far as possible from the manufacturing operation for PSA
20 tapes. The associated introduction of the hotmelt technology is imposing ever-greater requirements on the adhesives. Acrylic PSAs in particular are the subject of very intensive investigations aimed at improvements. For high-level industrial applications, polyacrylates
25 are preferred on account of their transparency and weathering stability. In addition to these advantages, however, these acrylic PSAs must also meet stringent requirements in respect of shear strength and bond strength. This profile of requirements is met by
30 polyacrylates of high molecular weight and high polarity, with subsequent efficient crosslinking. These high shear strength, polar PSAs, however, possess the disadvantage that they are not well suited to the hotmelt extrusion operation, because high application
35 temperatures are necessary and because, furthermore, shearing within the extruder lowers the molecular weight of the polymer. This damage significantly reduces the level of the adhesive properties. The bond

strength and the tack are generally low, since owing to the polar fractions in the adhesives the glass transition temperature is relatively high. The shear strengths of the hotmelt-coated acrylic PSAs, in particular, fall distinctly in comparison to the original, solvent-coated PSA. At the present time, therefore, different concepts aimed at reducing the flow viscosity and thereby facilitating extrusion coating of these PSAs are being investigated.

10 The industry is pursuing a variety of concepts for achieving this objective. One possibility is the highly efficient crosslinking of a low viscosity, apolar acrylic adhesive not until it is on the backing. Acrylates containing electron donating groups are copolymerized and, during crosslinking by UV or EBC (EBC: electron beam curing), they stabilize free radicals that are formed. Examples thereof are tertiary amine monomers [WO 96/35725], tertiary butylacrylamide monomer [US 5,194,455], and tetrahydrofuryl acrylates [EP 0 343 467 B1]. A further efficient crosslinking concept is the copolymerization of UV photoinitiators into the polyacrylate chain. For example, benzoin acrylate has been used as a comonomer and the crosslinking has been conducted on the backing using UV light [DE 27 43 979 A1]. In US 5,073,611, on the other hand, benzophenone and acetophenone are used as copolymerizable monomers.

Very efficient chemical crosslinking takes place by radiation in the case of polyacrylates containing double bonds [US 5,741,543].

30 Styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymers, in contrast, are widespread elastomers for hotmelt-processable PSAs [preparation processes: US 3,468,972; US 3,595,941; application in PSAs: US 3,239,478; US 3,935,338]. Good processing properties are achieved by virtue of a relatively low molecular weight and by virtue of a specific morphology [EP 0 451 920 B1]. These PSAs can be crosslinked very effectively with UV light in the presence of photoinitiators or with

electron beams, since the middle blocks contain a large number of double bonds.

Nevertheless, these elastomers possess disadvantages, such as, for example, severe aging under UV light (in
5 other words in daylight as well) and in an atmosphere containing oxygen/ozone. Another property which is very adverse for application is the relatively low thermal shear strength. These PSAs are therefore not suitable for relatively long-term outdoor bonds and for
10 applications in relatively high temperature ranges. The same also applies to other block copolymers which possess a middle block containing at least one double bond [US 5,851,664].

One solution to the problem of aging, hotmelt
15 processability, high cohesion, and efficient chemical crosslinking by radiation is provided by the combination of SIS polymers with polyacrylates. Accordingly, US H1,251 describes, for hotmelt applications, diene copolymers containing acrylate,
20 although these copolymers are likewise subject to aging, owing to the large number of double bonds which remain.

US 5,314,962 describes A-B-A block copolymers as
25 elastomers for adhesives, but these possess only A domain formation as a cohesion-forming criterion and therefore lack great shear strength, especially at high temperatures.

EP 0 921 170 A1 describes A-B-A block copolymers which
30 have been modified with additions of resin. Here, no crosslinking has been carried out, so that in this case as well the shear strength of the PSAs described is very low.

35 It is an object of the invention, therefore, to provide improved pressure sensitive adhesives based on polyacrylate which exhibit the disadvantages of the prior art only to a reduced extent, if at all, and which thus show minor aging also in the crosslinked

state and which, in particular, are suitable for processing by the hotmelt process and for use as hotmelt adhesives, without losing the properties which are advantageous for use as a PSA.

5

This object is achieved by the pressure sensitive adhesive of the invention as specified in the main claim. The subclaims relate to improved embodiments of these pressure sensitive adhesives, to a process for
10 preparing them, and to their use.

The main claim relates accordingly to a pressure sensitive adhesive based on block copolymers of the general type $P(A/C)-P(B)-P(A/C)$, each block copolymer
15 being composed of one middle copolymer block $P(B)$ and two end polymer blocks $P(A/C)$, where

- $P(B)$ represents a (co)polymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B_1 , the glass transition temperature of the (co)polymer block $P(B)$ being not higher than 0°C ,
20
- $P(A/C)$ represents a copolymer block obtainable from a component A/C which is composed of at least two monomers A_1 and C_1 , the copolymer block $P(A/C)$ possessing a glass transition temperature of from 20°C to 175°C , and at least one monomer C_1 contains at least one functional group which is capable of crosslinking,
25
- the (co)polymer block $P(B)$ is insoluble in the (co)polymer block $P(A)$, the (co)polymer blocks $P(A)$ and $P(B)$ are immiscible.
30

In one first advantageous embodiment of this invention the functional group of the monomers C_1 that is capable of crosslinking is an unsaturated group which is
35 capable of radiation-chemical crosslinking, in particular of a crosslinking which is brought about by UV irradiation or by irradiation with electron beams. In a particularly favorable way it can be an

unsaturated alkyl radical which contains at least one C-C double bond.

For acrylates modified with double bonds, acrylated cinnamic esters are especially advantageous in the
5 sense of the invention.

Another very favorable embodiment of the inventive pressure sensitive adhesive possesses crosslinking-capable functional groups of the monomers C1 that are
10 capable of a crosslinking reaction by virtue of the influence of thermal energy.

Very preferably for the inventive pressure sensitive adhesive, the functional groups capable of thermal
15 crosslinking are hydroxyl, carboxyl, epoxy, acid amide, isocyanato or amino groups.

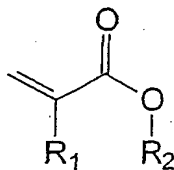
As monomers C1 it is preferred to use acrylic monomers or vinyl monomers which, alone or in combination with
20 the monomers A1, raise the glass transition temperature of the copolymer block P(A/C) to above 20°C.

Particularly preferred examples of monomers C1 are acrylated photoinitiators, such as, for example,
25 benzoin acrylate or acrylated benzophenone, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, acrylamide, and glyceridyl methacrylate, this list not
30 being conclusive.

As monomers for component B it is advantageous to use acrylic monomers or vinyl monomers, including such
35 monomers in combination with one another, the glass transition temperature of the middle block being below 0°C.

In one very advantageous embodiment of the pressure sensitive adhesive of the invention the monomers used

for component B comprise one or more compounds which can be described by the following general formula.



Here, R₁ = H or CH₃, the radical R₂ is chosen from the group of the branched or unbranched, saturated alkyl groups having from 4 to 14 carbon atoms.

Acrylic monomers which are used preferentially as component A for the inventive pressure sensitive adhesive include acrylic and methacrylic esters with alkyl groups composed of from 4 to 14 carbon atoms, preferably from 4 to 9 carbon atoms. Specific examples, without wishing to be restricted by this list, are n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate, and branched isomers thereof, such as 2-ethylhexyl acrylate, for example.

As monomers for component B use is additionally made, optionally, of vinyl monomers from the following groups:

vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, vinyl compounds with aromatic rings and heterocycles in the α-position.

Here again, nonexclusive mention may be made of some examples: vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, acrylonitrile.

As monomers A1 it is preferred to choose monomers which are capable of forming a 2-phase domain structure with the copolymer blocks P(B). In the extreme case, A1 and C1 are identical. A prerequisite for this is the immiscibility of the blocks P(B) with the blocks P(A/C). Within the 2-phase domain structure regions are formed in which the P(A/C) blocks of different (and also, where appropriate, identical) chains mix with one

another. These domains, as they are known, are embedded in a P(B) matrix. A 2-phase domain structure of this kind characteristically possesses two glass transition temperatures.

- 5 With the formation of two phases having different properties, hard blocks P(A/C) are obtained alongside soft blocks P(B).

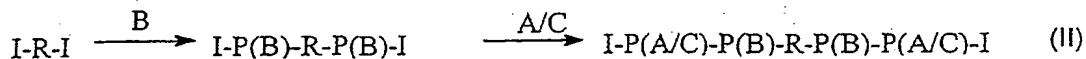
Advantageous examples of compounds which can be used as
10 monomers A1 are vinylaromatics, methyl methacrylates, cyclohexyl methacrylates, isobornyl methacrylates or acrylic acid. Particularly preferred examples of monomers A1 are methyl methacrylate and styrene.

15 A further preferred characteristic of these block copolymers P(A/C)-P(B)-P(A/C) is that the molecular weight lies between 5,000 and 600,000 g/mol, more preferably between 10,000 and 300,000 g/mol. The fraction of the polymer blocks P(A/C) lies
20 advantageously between 10 and 60 percent by weight of the entire block copolymer, more preferably between 15 and 40% by weight. The weight fraction of monomers C1 in relation to monomers A1 lies very advantageously between 0.1 and 20, more preferably between 0.5 and 5.

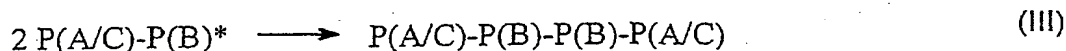
25

For preparing the block copolymers of the invention it is possible to make use of any controlled-growth polymerizations which proceed in accordance with free-radical mechanisms, such as, for example, ATRP (atom-transfer radical polymerization), polymerization
30 controlled by nitroxide or TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxyl) and/or its derivatives, or polymerization by the RAFT process (rapid addition-fragmentation chain transfer). For the
35 preparation it is possible, for example, to use a difunctional initiator which in one step initiates the polymerization of the monomers B1 and then in a second step copolymerizes component A/C in order to introduce the end blocks (II); it being possible as an option to

isolate the intermediate. I-R-I in the reaction equation which follows represents the difunctional initiator containing the functional groups I.

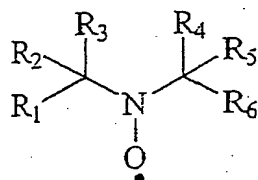


In addition, the triblock copolymer may be prepared by free-radical recombination of the macromonomers P(A/C)-P(B)^* (III).

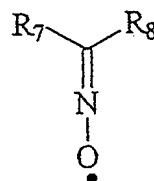


For polymerizing the block copolymers it is possible with preference to use nitroxide regulators for free-radical control. The polymerization may be conducted in the presence of one or more organic solvents and/or in the presence of water or without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. The polymerization time, depending on conversion rate and temperature, is between 6 and 48 h.

In the case of solution polymerization, preferred solvents used are esters of saturated carboxylic acids (such as ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane or n-heptane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), special boiling point spirit or mixtures of these solvents. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers for the polymerization. Polymerization initiators used include customary radical-forming compounds such as, for example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Mixtures of initiators are also outstandingly suitable. For free-radical stabilization use is made of nitroxides of type (IVa) or (IVb)



(IVa)



(IVb)

where R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 and R_8 independently of one another denote the following compounds or atoms:

- 5 i) halides, such as chlorine, bromine or iodine, for example
- ii) linear, branched, cyclic and heterocyclic hydrocarbons having 1 - 20 carbon atoms, which may be saturated, unsaturated, and aromatic,
- 10 iii) esters $-COOR_9$, alkoxides $-OR_{10}$ and/or phosphonates $-PO(OR_{11})_2$, where R_9 , R_{10} or R_{11} stand for radicals from group ii).

The compounds (IVa) or (IVb) may also be attached to
 15 polymer chains of any kind and may therefore be utilized for synthesizing the block copolymers, as macroradicals or macro regulators. Macromolecules of this kind may be formed, for example, during the polymerization operation.

20

Controlled regulators for the polymerization compounds of the following kind are more preferable:

- 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxyl (PROXYL),
 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl 4,5-cyclohexyl-
 25 PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxyimine-PROXYL,
 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-t-butyl-
 PROXYL, 3,4-di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyl-
 oxyl (TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO,
 30 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO,
 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy,
 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxyl
- N-tert-butyl-1-phenyl-2-methyl propyl nitroxide

- N-tert-butyl-1-(2-naphthyl)-2-methyl propyl nitroxide,
- N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2,-dimethyl propyl nitroxide
- 5 • N-tert-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl nitroxide
- N-(1-phenyl-2-methylpropyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl nitroxide
- di-t-butyl nitroxide
- 10 • diphenyl nitroxide
- T-butyl t-amyl nitroxide

As a further controlled polymerization method use is made of atom transfer radical polymerization ATRP, in which case as initiator it is preferred to use monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides and, for the abstraction of the halide(s), complexes of Cu, of Ni, of Fe, of Pd, of Pt, of Ru, of Os, of Rh, of Co, of Ir, of Cu, of Ag or of Au

20 [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957]. The various possibilities of ATRP are further described in US 5,945,491, US 5,854,364, and US 5,789,487.

25 As a preferred variant, the RAFT process (reversible addition fragmentation chain transfer) is carried out. The process is described in detail in WO 98/01478 and WO 99/31144. Suitable with particular advantage for preparing block copolymers are trithiocarbonates

30 [Macromolecules 2000, 33, 243-245], which in a first step randomly copolymerize monomers of type A1 and C1 and subsequently can be isolated or can be used directly for the subsequent polymerization of monomer B1.

35

In order to prepare a pressure sensitive adhesive the block copolymers described so far are processed further in solution or from the melt. Suitable solvents are one or more organic solvents. In order to produce a

pressure sensitive adhesive tape the block copolymer must be modified with resins. Examples of resins which can be used include terpene resins, terpene phenol resins, C₅ and C₉ hydrocarbon resins, pinene resins, indene resins, and rosins, alone and also in combination with one another. In principle, however, it is possible to use all resins which are soluble in the corresponding polyacrylate P(B); reference may be made in particular to all aliphatic, aromatic, alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on pure monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and also natural resins. The weight fraction of the resins within the block copolymer is preferably between 0 and 50%, more preferably between 20 and 40%.

In addition, additives are optionally added in the course of the preparation and/or processing operation, such as aging inhibitors, compounding agents, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, blowing agents, accelerators and/or various fillers (for example, carbon black, TiO₂, solid or hollow beads of glass or other materials, nucleators).

In one advantageous development, crosslinker substances which are soluble in P(A/C) or compatible with P(A/C) are added. Examples of suitable crosslinkers include metal chelates, polyfunctional isocyanates, polyfunctional amines or polyfunctional alcohols. Polyfunctional acrylates may also be added advantageously as crosslinkers.

In one advantageous development for crosslinking with UV light, UV photoinitiators are added to the block copolymers. Useful photoinitiators which can be used to very good effect in the inventive sense are benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, for example, substituted aceto-

phenones, such as 2,2-diethoxyacetophenone (available as Irgacure 651 from Ciba Geigy), 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, dimethoxyhydroxyacetophenone, substituted alpha-ketols, such as 2-methoxy-
5 2-hydroxypropiophenone, for example, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, for example, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(o-ethoxycarbonyl) oxime.

- 10 A feature of one further development, which makes the process of the invention particularly advantageous for the production of adhesive tapes, for example, is that the pressure sensitive adhesive is processed further from the melt, and that it is applied in particular to
15 a backing.

As backing material, for adhesive tapes for example, it is possible in this context to use the materials which are customary and familiar to the skilled worker, such
20 as films (polyesters, PET, PE, PP, BOPP, PVC), nonwovens, foams, wovens, and woven films, and also release paper (glassine, HDPE, LDPE). This list is not conclusive.

- 25 The crosslinking of the hotmelt pressure sensitive adhesives of the invention is accomplished by brief UV irradiation in the range of 200 - 400 nm using standard commercial high-pressure or medium-pressure mercury lamps with an output, for example, of from 80 to
30 200 W/cm or by thermal crosslinking in a temperature range between 70 - 140°C or by ionizing radiation, such as electron beam curing, for example. For UV crosslinking it may be appropriate to adapt the lamp output to the web speed or to carry out partial shading of the
35 web, while running it slowly, in order to reduce the thermal stress to which it is subjected. The irradiation time is governed by the construction and output of the respective lamps.

The invention further relates to the use of the pressure sensitive adhesive thus obtained for an adhesive tape, in which case the acrylic pressure sensitive adhesive is present as a single-side or both-sides film on a backing.

The pressure sensitive adhesives of the invention are distinguished by high thermal stability with good properties in respect of their thermal shear strength.

The intention is to illustrate the invention below by a number of examples, without thereby wishing to subject it to any unnecessary restriction.

As a function of the desired technical adhesive properties of the acrylic hotmelts, a selection of acrylic and vinylic monomers is made. Quantities, proportions, and percentage fractions are based on the total amount of the monomers.

Examples

Test methods

The following test methods were employed for evaluating the technical adhesive properties of the PSAs prepared. For testing, films made of polyethylene glycol terephthalate (Examples 1 to 6) or siliconized release papers (Examples 7 to 12) were coated with adhesive at a rate of 50 g/m².

Shear strength (Test A1, A2)

A strip of the adhesive tape, 13 mm wide, was applied to a smooth, cleaned steel surface. The application area was 20 mm x 13 mm (length x width). The following procedure was then undertaken:

Test A1: At room temperature, a 2 kg weight was fastened to the adhesive tape and the time recorded until the weight fell off.

Test A2: At 70°C, a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape and the time recorded until the weight fell off.

The shear stability times measured are each reported in 5 minutes and correspond to the average of three measurements.

180° Bond strength test (Test B)

10 A strip, 20 mm wide, of an acrylate pressure adhesive applied as a film to a polyester was applied to steel plates. The PSA strip was pressed onto the substrate twice using a 2 kg weight. The adhesive tape was then immediately peeled from the substrate at 300 mm/min and at an angle of 180°. The steel plates were washed twice 15 with acetone and once with isopropanol. All measurements were conducted at room temperature under climate-controlled conditions.

The results of the measurements are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

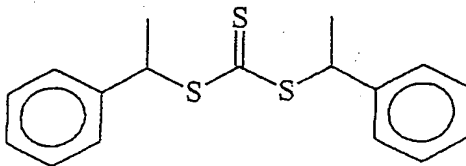
20

Preparation of the samples

The acrylates, methacrylates, and styrene used are available commercially. Benzoin acrylate was prepared in accordance with DE 27 43 979 A1. The monomers were 25 purified by distillation before being used.

Preparation of the trithiocarbonate:

Trithiocarbonate (V) as a regulator was prepared in accordance with Macromolecules 2000, 33, 243-245 and 30 Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536.



(V)

Procedure for the polymerizations

Example 1

A 500 ml Schlenk vessel was charged with 400 ml of acrylic acid, 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol) butyl acrylate and 0.06 g of azoisobutyronitrile (AIBN), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation, the reaction mixture was heated to 65°C and polymerized for 24 h with stirring. For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the product was then analyzed via GPC ($M_n = 40,200$, $M_w/n = 1.24$).

A conventional polymerizations reactor was then charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polyacrylic acid, 357 g of n-butyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 65°C with stirring and held at this temperature for 24 h.

For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the product was analyzed via GPC ($M_n = 201,000$, $M_w/n = 1.43$).

The block copolymer was spread at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120°C for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Comparative Example 2

A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 40 g of acrylic acid, 360 g of 2-ethylhexyl acrylate and 266 g of acetone/isopropanol (90:10). After nitrogen gas had been passed through the reaction solution for 45 minutes, with stirring, the reactor was heated to 58°C and 0.4 g of AIBN [(2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile))] was added. Thereafter the external heating bath was heated to 75°C and the reaction was carried out constantly at this external temperature. After 2 h the next addition of

0.4 g of AIBN [(2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile))] was made. After 4 and 8 h, dilution was carried out in each case with 200 g of acetone/isopropanol mixture (90:10). After a reaction time of 36 h the polymerization was
5 terminated and the reaction vessel was cooled to room temperature. The block copolymer was spread at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120°C for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

10

Example 3

The procedure of Example 1 was repeated. The polymer was blended in toluene with 0.6% by weight of aluminum(III) acetylacetonate and the blend was applied
15 at a rate of 50 g/m² to a SARAN-primed PET backing 23 µm thick, and dried at 120°C for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

20 Comparative Example 4

The procedure of Example 2 was repeated. The polymer was blended in toluene with 0.6% by weight of aluminum(III) acetylacetonate and the blend was applied
25 at a rate of 50 g/m² to a SARAN-primed PET backing 23 µm thick, and dried at 120°C for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Example 5

30 A 500 ml Schlenk vessel was charged with 396 g of styrene and 4 g of benzoin acrylate and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation, the reaction
35 mixture was heated to 110°C and polymerized for 30 h with stirring. For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and then precipitated from 7.5 L of methanol with vigorous stirring. The precipitate was

filtered off on a frit and then analyzed via GPC ($M_n = 33,200$, $M_w/n = 1.43$).

A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of the polymer prepared above,
5 357 g of n-butyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60°C with stirring and held at this temperature for 24 h.

10 For isolation, the block copolymer was cooled to RT and the product was analyzed via GPC ($M_n = 188,000$, $M_w/n = 1.56$).

The block copolymer was spread at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120°C for 15
15 minutes and subsequently irradiated at 20 m/min using a medium-pressure mercury lamp (200 W/cm) with 2 passes through the lamp. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

20 Example 6

A 500 ml Schlenk vessel was charged with 396 g of styrene and 4 g of acrylated benzophenone (Ebecryl 36TM, UCB) and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol), the vessel was degassed three times and
25 then the polymerization was conducted under argon. For initiation, the reaction mixture was heated to 110°C and polymerized for 30 h with stirring. For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and then
30 precipitated from 7.5 L of methanol with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed via GPC ($M_n = 32,700$, $M_w/n = 1.46$).

A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of the polymer prepared above,
35 450 g of 2-ethylhexyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60°C with stirring and held at this temperature for 24 h.

For isolation, the block copolymer was cooled to RT and the product was analyzed via GPC ($M_n = 180,000$, $M_w/n = 1.59$).

The block copolymer was spread at 50 g/m^2 onto a siliconized release paper and then dried at 120°C for 15 minutes and subsequently irradiated at 20 m/min using a medium-pressure mercury lamp (200 W/cm) with 2 passes through the lamp. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Comparative Example 7

Trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A):

A 500 ml Schlenk vessel was charged with 400 ml of styrene and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation, the reaction mixture was heated to 110°C and polymerized for 30 h with stirring. For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and then precipitated from 7.5 L of methanol with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed via GPC ($M_n = 34,200$, $M_w/n = 1.17$).

A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 357 g of n-butyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60°C with stirring and held at this temperature for 24 h.

For isolation, the block copolymer PS-PBuA-PS was cooled to RT and analyzed via GPC ($M_n = 181,000$, $M_w/n = 1.39$).

The block copolymer was spread at 50 g/m^2 onto a siliconized release paper and then dried at 120°C for 15

minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Results

5

Examples 1 to 4:

The table below lists the technical adhesive properties of these compositions.

Table 1			
Example	SST RT/A1	SST 70°C/A2	BS-steel [N/cm] /B
1	1823	597	5.0
2	2	8	5.8
3	+10000	+10000	3.6
4	+5436	4884	3.8

10

Application rate: 50 g/m².

SST : Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

15

The examples in Table 1 demonstrate that, as a result of the block structure, the cohesion of the adhesives increases even without additional physical cross-linking. Example 1 and Example 2 demonstrate this. The reference Example 2 was prepared conventionally by random copolymerization of butyl acrylate and acrylic acid. The high proportion of isopropanol in the solvent lowered the molecular weight, so that the weight averages of Examples 1 and 2 are approximately comparable with one another. As a result of the formation of domains of the polyacrylic acid in Example 1, there is already a marked rise in the cohesion of the pressure sensitive adhesive. As a result of the absent crosslinking, Example 2 possesses virtually no cohesion. In Examples 3 and 4, Examples 1 and 2 were crosslinked thermally using an aluminum chelate, the concentration of crosslinker being kept

30

constant. Through the further crosslinking of the hard domains, by chemical bonds, there is an increase in particular in the thermal shear strength of the pressure sensitive adhesive (see Example 3). As a result of the additional crosslinking with aluminum chelate there is also a rise in the cohesion of Example 2, although the shear strength level of the block copolymer is not achieved. The bond strengths on steel correlate in each case to the hardness of the individual PSAs.

Examples 5-7:

Table 2 below lists the technical adhesive properties of these examples.

Table 2			
Example	SST RT/A1	SST 70°C/A2	BS-steel [N/cm] /B
5	+10000	+10000	2.7
6	+10000	+10000	2.8
7	807	164	2.6

Application rate: 50 g/m².

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

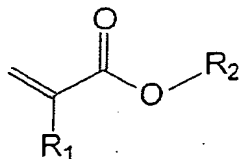
BS: Bond strength on steel

Examples 5-7 demonstrate that with UV photoinitiators as well it is possible to stabilize further the hard end blocks. This applies in turn to the thermal shear strength of the PSAs. The reference Example 7 possesses only a very low cohesion at 70°C. If, in contrast, UV photoinitiators are implemented into the hard end blocks and these are crosslinked with UV light, there is a marked rise in the internal strength of these hard domains and thus an increase in the shear strength - especially the thermal shear strength - of the PSAs, as can be seen from Examples 5 and 6.

Claims

1. A pressure sensitive adhesive based on block copolymers of the general type $P(A/C)-P(B)-P(A/C)$,
5 each block copolymer being composed of one middle copolymer block $P(B)$ and two end polymer blocks $P(A/C)$, characterized in that
 - $P(B)$ represents a (co)polymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B1, the glass transition temperature of the (co)polymer block $P(B)$ being not higher than 0°C ,
 - $P(A/C)$ represents a copolymer block obtainable from a component A/C which is composed of at least two monomers A1 and C1, the copolymer block $P(A/C)$ possessing a glass transition temperature of from 20°C to 175°C , and at least one monomer C1 contains at least one functional group which is capable of crosslinking,
 - 20 - the (co)polymer block $P(B)$ is insoluble in the (co)polymer block $P(A)$, the (co)polymer blocks $P(A)$ and $P(B)$ are immiscible.
2. The pressure sensitive adhesive of claim 1,
25 characterized in that the crosslinking-capable functional group of the at least one monomer C1 is an unsaturated group which is capable of radiation-chemical crosslinking, in particular by crosslinking which is brought about by UV
30 irradiation or by irradiation with electron beams.
3. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that the crosslinking-capable group of the at least one
35 monomer C1 is an unsaturated alkyl radical which contains at least one C-C double bond.

4. The pressure sensitive adhesive of claims 1, characterized in that the crosslinking-capable functional group of the at least one monomer C1 is a group which is capable of a crosslinking reaction by virtue of the influence of thermal energy.
5. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that the crosslinking-capable functional group of the at least one monomer C1 is a hydroxyl, a carboxyl, an epoxy, an acid amide, an isocyanato or an amino group.
6. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that for component A/C, as the monomer C1, use is made of at least one compound which raises the glass transition temperature of the copolymer block P(A/C) to $T_g > 20^\circ\text{C}$.
7. The pressure sensitive adhesive of claim 1, characterized in that for component B use is made of at least one monomer B1 in accordance with the following general formula



where $R_1 = \text{H or CH}_3$ and R_2 is selected from the group of the branched or unbranched, saturated alkyl groups having 4 to 14 carbon atoms.

8. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that for component A/C, monomers A1 and C1 are preferably

selected such that the resultant copolymer blocks P(A/C) are capable of forming a two-phase domain structure with the (co)polymer blocks P(B).

- 5 9. The pressure sensitive adhesive of at least one of
the preceding claims, characterized by an average
molecular weight of between 5,000 and
600,000 g/mol, in particular between 10,000 and
300,000 g/mol.
- 10
10. The pressure sensitive adhesive of at least one of
the preceding claims, characterized in that the
fraction of the (co)polymer blocks P(A/C) lies
between 10 and 60% by weight, in particular
15 between 15 and 40% by weight, of the entire block
copolymer.
11. The pressure sensitive adhesive of at least one of
claims 2 to 10, characterized in that the weight
20 fraction of the monomer C1 in relation to the
monomer A1 lies between 0.1 and 20, in particular
between 0.5 and 10.
12. The pressure sensitive adhesive of at least one of
25 the preceding claims, characterized in up to 50%
by weight, in particular from 20 to 40% by weight,
of resins, and/or in that additives, especially
crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers,
ozone protectants, fatty acids, plasticizers,
30 nucleators, blowing agents, accelerators and/or
fillers, have been added.
13. The use of a pressure sensitive adhesive of at
least one of the preceding claims for an adhesive
35 tape provided with the pressure sensitive adhesive
on one or both sides, in particular for an
adhesive tape for bonds on apolar surfaces, with
the pressure sensitive adhesive having been

applied - preferably from the melt - as a single-side or both-sides film on a backing.

14. A process for producing a pressure sensitive
5 adhesive of at least one of the preceding claims,
characterized in that the pressure sensitive
adhesive is crosslinked with ultraviolet or
ionizing radiation.

